# Beiträge
zur
# Kenntnis metallorganischer Verbindungen.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**Hohen Philosophischen Fakultät**

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt

von

**M. Ditmar**
aus Dessau.

---

**Halle a. d. S.**
Buchdruckerei des Waisenhauses
1915.

Referent: Professor Dr. E. Erdmann.

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1913/14 in dem Laboratorium für anorganische Chemie der Kgl. Technischen Hochschule in Berlin angefertigt.

Dem Vorsteher dieses Instituts, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann schulde ich für sein freundliches Wohlwollen und Interesse an meinen Arbeiten, sowie den Herren Professor Dr. Hilpert und Dr. Grüttner für Überlassung der Untersuchungen und allzeit weitgehendste Hilfsbereitschaft aufrichtigen Dank.

# Inhalt.


Seite

Untersuchungen über das Verhalten von Metallen gegen Kohlenstoffbindungen 7—10

Einwirkung von Aluminiumcarbid auf Metallsalze und Benzoylchlorid:
- Theoretisches . . . . . 10—14
- Experimentelles . . . . . 14—21

Darstellung neuer Salze aus Quecksilberalkyl(aryl)-Halogeniden. Verhalten der Quecksilberalkylhydroxyde gegen ungesättigte Verbindungen, namentlich Acetylen:
- Quecksilbermethylcyanid . . . . . 22
- Quecksilbermethyl(phenyl)sulfit . . . . . 22—23
- Acetylenderivate . . . . . 23—28

Hydroaromatische Zinnverbindungen:
- Theoretisches . . . . . 28—29
- Experimentelles . . . . . 30—31

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546028_0120

## Untersuchungen über das Verhalten von Metallen gegen Kohlenstoffbindungen.

In den letzten Jahren hat sich die Chemie der metallorganischen Verbindungen eines besonderen Interesses und allgemeinerer Beachtung zu erfreuen, seit es gelang, Metalle, die physiologische Wirkungen auf mikroskopische Krankheitserreger ausüben, durch Anwendung ihrer organischen Verbindungen therapeutisch nutzbar zu machen. Ich erinnere nur an die Verwendung von Quecksilber in den mannigfachen organischen Quecksilberpräparaten, von Arsen in Atoxyl und Salvarsan.

Aber nicht nur in Hinblick auf praktische Erfolge, sondern auch aus rein wissenschaftlichen Gründen ist die Arbeit auf dem Gebiete der metallorganischen Chemie wertvoll, da es trotz mehrfacher Versuche [1]) noch eine ungelöste Aufgabe ist, den Zusammenhang zwischen der Stellung der Metalle im periodischen System und ihrem Verhalten den Kohlenstoffverbindungen gegenüber festzustellen, sowie die verschiedenen Arten der Metall-Kohlenstoffbindungen zueinander in Beziehung zu bringen. Ehe man an eine solche gesetzmäßige Aufstellung gehen kann, muß untersucht werden, ob noch andere als die bisher üblichen Methoden zur Darstellung von metallorganischen Verbindungen gefunden werden können und ob die Kohlenstoffbindungen in allen Fällen, in Carbiden, Cyaniden, Alkyl-, Phenyl- und hydroaromatischen Resten sich den Metallen gegenüber gleich verhalten.

Eine erschöpfende Behandlung dieses Themas würde über den Rahmen einer Dissertation weit hinausgehen; es kann daher nur die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein, hierfür einige Beiträge zu liefern.

Wie man einerseits die Konstitution komplizierter chemischer Körper bei dem Aufbau aus Atomgruppen oder bei der Spaltung erkennen kann, so kann man anderseits aus den Umsetzungen zusammengesetzter Moleküle miteinander Schlüsse auf die sie zusammen-

1) Mendelejeff, Ann. Suppl. 8, 133. Haber, Techn. Elektrochemie, München 1898, 393.

setzenden Atomgruppen, ihre Bindung miteinander, also auf ihre Konstitution, ziehen. Unter diesem Gesichtspunkte sollte, während bisher zur Aufklärung der chemischen Konstitution der Metallcarbide nur die Zersetzung derselben durch Wasser oder Säuren oder ihre Oxydationsprodukte studiert worden sind, die Einwirkung von Carbiden, insonderheit Aluminiumcarbid, auf wäßrige Metallsalzlösungen untersucht werden.

Man hat die durch Wasser zersetzbaren Metallcarbide in zwei Reihen geordnet:[1])

1. solche Carbide, die bei ihrer Zersetzung mit Wasser Acetylen abspalten, wie die des Baryums, Calciums, Lithiums und Magnesiums;
2. solche Carbide, die bei der Zersetzung mit Wasser gesättigte Kohlenwasserstoffe abspalten, wie die des Aluminiums, Berylliums und Mangans.

Falls also eine Umsetzung zwischen Aluminiumcarbid und wäßrigen Metallsalzlösungen überhaupt eintrat, waren Carbide der betreffenden Metalle nach dem Typus des Aluminiumcarbids oder Derivate von Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe zu erwarten. Tatsächlich traten Methylderivate der angewandten Metallsalze auf und zwar in solchen Mengen, daß die Reaktion zu einer Darstellungsmethode ausgearbeitet werden konnte und geeignet ist zur Methylierung von Quecksilber-, Zinn-, Arsen-, Antimon- und Wismut-Salzen. Da Aluminiumcarbid aus Aluminium und Kohlenstoff, die Metallsalze aus Metall und Säuren zu erhalten sind, stellt die Reaktion eine Elementarsynthese aus anorganischen Bestandteilen dar. Die neue Methode hat vor den bisher üblichen den Vorzug der Bequemlichkeit. Während besonders bei der gebräuchlichen Darstellung von Quecksilberalkylen das Umgehen mit den erforderlichen sehr großen Mengen Natriumamalgam außerordentlich unbequem ist, besteht bei Anwendung der Carbidmethode hauptsächlich die eine Schwierigkeit, daß bei Verarbeitung größerer Mengen Aluminiumcarbids oft lästiges Schäumen eintritt und die Heftigkeit der Reaktion bisweilen schwer zu mäßigen ist. Die Schwierigkeiten bei der Darstellung der Wismut- und Antimonverbindungen, hervorgerufen durch leichte Oxydierbarkeit dieser Metallalkyle, sind nicht größer als bei Anwendung der alten Methoden. Selbstverständlich können die durch Wasser zersetzbaren Methylverbindungen des Zinks, Cadmiums und Magnesiums usw. nach dem neuen Verfahren nicht dargestellt werden. Auf

1) Vogel, Handb. für Acetylen 1904, S. 3 und 4.

Blei-, Eisen-, Molybdän- und Kupfersalze wirkt das Aluminiumcarbid im wesentlichen reduzierend, doch ist auch hier die Bildung von Methylderivaten durch den Geruch deutlich zu bemerken; wägbare Ausbeuten waren nicht zu erhalten.

Wie durch Vorversuche ermittelt wurde, wirkte nicht nur Aluminiumcarbid, sondern auch andere Carbide, besonders Mangancarbid und Calciumcarbid auf Metallsalze ein. Die Methode scheint also eines vielseitigen Ausbaues fähig zu sein.

Zur Vervollständigung der Untersuchungen über die Eigenschaft des Aluminiumcarbids, das Halogenatom durch Methylgruppen zu ersetzen, wurden auch organische Chloride herangezogen. Die Versuche verliefen indessen negativ. Monochloressigsäure ließ sich nicht in Propionsäure überführen, ebensowenig Benzylchlorid in Phenyläthan, auch Naphthalinsulforchlorid blieb unverändert. Aus Benzoylchlorid hingegen entstand durch Einwirkung von Aluminiumcarbid merkwürdigerweise Benzoesäureanhydrid. Es handelt sich aber bei dieser Reaktion wohl kaum um eine Einwirkung des Carbidkohlenstoffs aus dem Aluminiumcarbid, als vielmehr um eine solche des sich bildenden Aluminiumchlorids oder Aluminiumbenzoats.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die nach der Carbidmethode erhaltenen Methylderivate des Quecksilbers: Quecksilbermethylchlorid und Quecksilberdimethyl sowie zur Ergänzung die Äthyl-, Phenyl-, Benzyl- und Naphthyl-Quecksilberhalogenide mit doppelt und dreifach gebundenem Kohlenstoff in Reaktion gebracht.

Um zunächst den Salzcharakter des Quecksilbermethylchlorids und der analogen genannten Salze näher kenen zu lernen, wurden einige neue Salze, Quecksilbermethylsulfid, Quecksilbermethylcyanid, Quecksilbermethylsulfit und Quecksilberphenylsulfit hergestellt, ferner versucht, das Chloratom des Quecksilberphenylchlorids durch metallisches Quecksilber und die Amidgruppe zu ersetzen; die letzteren Versuche verliefen ergebnislos.

Während im allgemeinen Quecksilbersalze, besonders das Acetat, sich leicht an doppelt gebundenen Kohlenstoff anlagern, geht diese Fähigkeit, sobald das Quecksilber mit einer Valenz bereits an Kohlenstoff (die Alkylgruppe) gebunden ist, verloren. Äthylen und Zimtsäure wirken auf Quecksilbermethylchlorid resp. -hydroxyd nicht ein. Acetylen hingegen fällt infolge seines Säurecharakters aus Lösungen dieser Hydroxyde Salze vom Typus: $RHgC \equiv CHgR$. Die inter-

essanteste Eigenschaft dieser Körperklasse in bezug auf ihre Kohlenstoffbindung besteht darin, daß die dreifache Bindung ohne Spaltung des Moleküls nicht gelöst und daß Quecksilberacetat, metallisches Quecksilber und Wasserstoff nicht angelagert werden konnten.

Der letzte Teil der Arbeit umfaßt Untersuchungen über hydroaromatische Zinnverbindungen. Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Zinntetrachlorid wurde Tetracyclohexylzinn, aus diesem einige Halogenderivate dargestellt. Die erhaltenen Verbindungen verhalten sich im allgemeinen den entsprechenden aromatischen ähnlich, unterscheiden sich von diesen hauptsächlich durch wesentlich höhere Schmelzpunkte und leichtere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

## Einwirkung von Aluminiumcarbid auf Metallsalze und auf Benzoylchlorid.

### Theoretisches.

Für die Synthese metallorganischer Verbindungen sind allgemein folgende zwei Wege üblich:

1. die Behandlung eines Metalls oder der Natriumlegierung eines Metalls mit Halogenkohlenwasserstoffen;
2. die Umsetzung schon vorhandener metallorganischer Verbindungen mit anderen Metallen oder mit den Halogenverbindungen derselben.

Die in vorliegender Arbeit ausgebildete Aluminiumcarbidmethode ermöglicht es, auf eine neue Weise den Rest — $CH_3$ in Metallsalze einzuführen und so organische Metallverbindungen darzustellen.

Weitaus am geeignetsten für die Versuche mit Aluminiumcarbid verhielten sich Quecksilbersalze und metallisches Quecksilber, das bekanntlich in organische, selbst halogenfreie Verbindungen, z. B. Benzol, einzutreten geneigt ist. Es nimmt in seinem Verhalten gegen organische Verbindungen unter den Metallen eine besondere Stellung ein. Aus metallischem Quecksilber und Methyljodid und durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumamalgam entsteht Quecksilberdimethyl, welches mit konzentrierter Salzsäure unter Abscheidung von Methan Quecksilbermethylchlorid bildet. Beide, Quecksilberdimethyl und Quecksilbermethylchlorid, entstehen bei der Einwirkung von Aluminiumcarbid auf Sublimatlösung. Besonders Quecksilbermethylchlorid läßt sich aus dem Reaktionsgemisch leicht isolieren.

Sehr glatt verläuft auch die Bildung von Wismuttrimethyl aus Wismutchlorid und Aluminiumcarbid. Dieses wurde zuerst von Marquardt [1]) durch Einwirkung von überschüssigem Zinkdimethyl auf Wismuttribromid und nachfolgende Zersetzung der entstandenen Doppelverbindung von Wismuttrimethyl und Zinkbromid mit Natriumhydroxyd im Wasserstoffstrome dargestellt.

Arsentrimethyl, sonst erhältlich aus Arsentrichlorid und Zinkdimethyl [2]) oder aus Arsennatrium und Methyljodid [3]), bildet sich nach der neuen Methode aus Arsentrichlorid und Aluminiumcarbid und gibt mit Sublimat einen bisher noch unbekannten Doppelkörper $As(CH_3)_3 \cdot 3\,HgCl_2$. Daneben treten Methylchloride auf, welche mit Schwefelwasserstoff zersetzliche Methylsulfide bilden.

Antimonsalze liefern, wie zu erwarten, die analogen Verbindungen wie Wismut und Arsen. Sie gaben sich durch ihre charakteristischen Eigenschaften einwandfrei zu erkennen, wenn sie auch wegen allzu schneller Zersetzlichkeit nicht isoliert und analysiert werden konnten.

Von dem in organischen Verbindungen stets vierwertig auftretenden Zinn wurden durch Einwirkung von Aluminiumcarbid auf Zinnchloride Zinntetramethyl, Zinntrimethylchlorid und Zinndimethyldichlorid erhalten. Das Hydroxyd des letzteren und sein Pyridindoppelsalz [4]) wurden analysiert.

Wesentlich träger reagieren Bleisalzlösungen mit Aluminiumcarbid, die Reaktionsprodukte sind nicht mehr zu isolieren, doch tritt deutlich der an Himbeeren erinnernde Geruch auf, der nach Butlerow [5]) dem Bleitetramethyl eigentümlich ist.

Daneben wird bei allen Metallsalzen soviel Metall reduziert, daß die Lösung nach der Reaktion kein unverändertes anorganisches Salz mehr enthält. (Quecksilbersulfid wurde durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt.)

Bis zu diesem Punkt, der Reduktion zu Metall oder Metalloxyd, geht die Reaktion bei denjenigen Metallsalzen, deren Methylderivate überhaupt noch nicht zu erhalten gewesen sind, z. B. bei Kupfer-, Eisen- und Molybdänsalzen. Bei Anwendung von Kupfersalzen trat sowohl in saurer als auch in neutraler oder ammoniakalischer Lösung

---

1) Ber. 20 (1887), 1517.
2) Hofmann, J. 1855, 538.
3) Cahours, Riche, Ann. 92, 361.
4) Pfeiffer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 17, 109.
5) Jahresber. 1863, 476.

Reduktion ein. In saurer Lösung wurde ein roter, in den beiden anderen Fällen ein tiefdunkelroter Niederschlag beobachtet; der erstere wurde als Kupfer, der zweite als Kupferoxydul erkannt. Eisensalzlösungen wurden langsam entfärbt, Lösungen von molybdänsauren Salzen zu „Molybdänblau" reduziert.[1]) Gleichzeitig trat bei allen ein intensiver, an die methylierten Zinnsalze erinnernder Geruch auf. Es scheinen auch hier in ganz geringer Menge stark riechende Kohlenwasserstoffe zu entstehen, wie sie auch beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in Säuren bemerkt werden, deren Geruch wahrscheinlich auf eine Metallverbindung zurückzuführen ist. Die Versuche, diese Methylverbindungen durch Bromwasser aufzuspalten, verliefen ergebnislos.

Es fragt sich nun, welchen Reaktionsmechanismus man bei den vorstehenden Synthesen anzunehmen hat. Gasförmiges Methan in Metallsalzlösungen eingeleitet, wirkt nicht methylierend. Es muß also eine chemische Aktivität berücksichtigt werden, die dadurch ermöglicht wird, daß zunächst Bruchstücke des Moleküls entstehen, die selbständig zu reagieren vermögen.

So schien es denkbar, daß das Chlor des Metallsalzes gegen den Kohlenstoff des Aluminiumcarbids ausgetauscht würde und intermediär ein vom Methan derivierendes Metallcarbid, z. B. $Hg_2C$, entstehe, das Wasserstoff anlagert und die Methylderivate liefert.

Hierfür könnte geltend gemacht werden, daß es nie gelang, rein organische, halogenhaltige Substanzen mit Aluminiumcarbid zu methylieren. Elektrolytische Dissoziation ist keine notwendige Vorbedingung für die Methylierung, da auch Quecksilbercyanid wie das Chlorid reagiert.

Gegen die Annahme eines intermediären Quecksilbercarbids ist indessen einzuwenden, daß es aus absolut alkoholisch-salzsaurer Lösung zu gewinnen sein müsse, falls es überhaupt einigermaßen beständig ist, daß aber bei diesbezüglichen Versuchen das gesamte Sublimat zu metallischem Quecksilber reduziert wurde. Ferner ist die Gegenwart von Wasser zur Zersetzung des Aluminiumcarbids nötig. Konzentrierte alkoholische Salzsäure reagiert im Vergleich zu wäßriger Salzsäure auch beim Erwärmen nur sehr schwach mit dem Carbid, d. h. elementarer Kohlenstoff wird nur schwer daraus abgespalten. Es ist nun nicht wohl anzunehmen, daß Wasser die Reaktion in diesem Sinne fördern könne; es scheint vielmehr natürlicher, daß, wenn sich Wasser an der Aufspaltung beteiligt, 3 Atome

1) Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., S. 664.

Wasserstoff an den Kohlenstoff herantreten und mit diesem das unbeständige „Methyl" bilden, während die vierte Valenz des Kohlenstoffs durch Metall abgesättigt wird. Stets wurde, wie bereits bemerkt, bei der Durchführung des Prozesses die Erfahrung gemacht, daß eine große Menge des Salzes zu Metall reduziert wurde, anderseits reagierte auch metallisches Quecksilber mit dem Aluminiumcarbid in salzsaurer Lösung.

Es scheint demnach der Prozeß in zwei Phasen zu verlaufen:

1. Es findet Reduktion zu Metall statt,
2. an das Metall treten die Methylgruppen.

Die Reduktion der Metallsalze durch Aluminiumcarbid kann man entweder auf das stets im Aluminiumcarbid enthaltene metallische Aluminium und Aluminiumnitrid zurückführen. Infolge des niedrigen Atomgewichts des Aluminiums dürften diese Verunreinigungen des Carbids genügen, um die für die Reaktionen angewandten Mengen Metallsalz zu reduzieren. Oder man muß annehmen, daß ein sehr instabiles Metallcarbid $Hg_2C$ usw. entsteht, welches beim Zerfall Metall und Kohlenstoff liefert. Ist das Metall vorhanden, so werden zunächst die höchstmethylierten Derivate $Hg(CH_3)_2$, $Bi(CH_3)_3$, $Sn(CH_3)_4$ usw. gebildet und weiterhin durch überschüssige Salzsäure Halogenatome eingeführt.

---

Das einzige organische Chlorid, das nach meinen Versuchen mit Aluminiumcarbid reagiert, ist Benzoylchlorid. Es wurde in Benzoesäureanhydrid übergeführt. Auch hierfür ist die Gegenwart von Wasser erforderlich; in benzolischer Lösung trat, obgleich Benzoylchlorid viel gasförmige Salzsäure beim Kochen abspaltete, die Reaktion nicht ein. Wie in einer heißen, wäßrigen Lösung ein Säureanhydrid entstehen kann, ist kaum erklärlich. Wahrscheinlich ist diese Reaktion überhaupt nicht auf die methylierende Wirkung des Aluminiumcarbids zurückzuführen. Möglicherweise bildet sich Aluminiumbenzoat, das unter Beeinflussung des gleichzeitig anwesenden Aluminiumchlorids mit dem unveränderten Benzoylchlorid reagiert. Man hätte eine der Friedel-Craftschen Synthese ähnliche Reaktion vor sich. Wie in mannigfachen Versuchen festgestellt wurde, reagiert aber als einziges Aluminiumsalz das Carbid in diesem Sinne; metallisches Aluminium, wäßriges Aluminiumchlorid, daß ich auf Benzoylchlorid und Aluminiumbenzoat oder Natriumbenzoat unter mannigfacher Veränderung der Versuchsbedingungen einwirken ließ,

zeigte entweder überhaupt keine Einwirkung, oder als Endprodukt wurde nur Benzoesäure erhalten.

## Experimentelles.

### Quecksilberdimethyl und Quecksilbermethylchlorid.

Trägt man in eine schwach salzsaure Lösung von Sublimat Aluminiumcarbid ein und erwärmt, so tritt sogleich ein sehr unangenehmer, zwiebelartiger Geruch auf. Es läßt sich bald die Abscheidung eines fettglänzenden Körpers und eines Öls beobachten, welches sich an den kühlen Teilen des Reagenzrohres oder im Halse des Kolbens in kleinen, kugeligen Tröpfchen kondensiert. Zur Trennung der entstehenden Körper von überschüssigem Aluminiumcarbid, von Aluminiumchlorid und geringen Mengen abgeschiedener Kohle wird das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Sogleich bei dem Einleiten des Wasserdampfs scheiden sich im Kühler die glänzenden, Wasser abstoßenden Kristalle des Quecksilbermethylchlorids ab, während das gebildete Quecksilberdimethyl im Wasser suspendiert bleibt. Läßt man das Carbid bei 90 ° auf Sublimatlösung einwirken und hält die Lösung stark sauer, so überwiegt als Endprodukt das Quecksilbermethylchlorid; läßt man die Temperatur nicht über 60 ° steigen und arbeitet in schwachsaurer Lösung, so erhält man mehr Quecksilberdimethyl.

25 g Quecksilberchlorid wurden in 130 g 10 prozentiger Salzsäure gelöst und unter starkem Schütteln 15 g Aluminiumcarbid in kleinen Portionen zugesetzt. Es tritt bei Anwendung dieser Mengen bald sehr starke Erwärmung ein, so daß mit Eis gekühlt werden muß. Schließlich wird die Masse durch ausgeschiedenes schwammiges Quecksilber dickflüssig. Dauer der Reaktion ca. 1 Stunde. Das mit Wasserdampf übergetriebene Quecksilbermethylchlorid wurde nach Abkühlen auf 0 ° abgesaugt, auf Ton abgepreßt und war sogleich analysenrein. Schmelzpunkt 170 °.

Zur Quecksilberbestimmung wurde die Substanz im Einschmelzrohr 5 Stunden mit rauchender Salpetersäure auf 150 ° erhitzt und das gebildete Quecksilbernitrat aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

0,4270 g Subst.: 0,0791 g $CO_2$, 0,0482 g $H_2O$
0,1698 g Subst.: 0,0914 g AgCl
0,1755 g Subst.: 0,1621 g HgS

gef.: 5,0 % C 1,3 % H 13,3 % Cl 79,6 % Hg
ber.: für $HgCl \cdot CH_3$ (M.G. 251,02): 4,8 % C 1,2 % H 14,1 % Cl 79,9 % Hg

20 ccm Wasser 20 ° lösen 0,1185 g $HgCl \cdot CH_3$.

Aus den Mutterlaugen von $HgClCH_3$ kann das sehr viel schwerer lösliche Quecksilbermethyljodid durch Zusatz von Jodkalium gefällt werden. Schmelzpunkt 143 °.

0,3151 g Subst.: 0,2130 g HgS
gef.: 58,3 % Hg
ber. für $HgJ \cdot CH_3$ (M. G. 342,52): 58,5 % Hg.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßrige Lösung von Quecksilbermethylchlorid fällt das bisher noch unbekannte Sulfid $(HgCH_3)_2S$. Es ist ein weißer, flockiger, in Wasser sehr schwer löslicher Körper (nach dem Trocknen metallisch glänzende Blättchen), der sowohl in Lösung als auch nach dem Abfiltrieren einen geradezu entsetzlichen Geruch besitzt. Er bildete mit Kaliumhydroxyd und überschüssigem Schwefelammonium lösliche Verbindungen, die aber wegen ihrer voraussichtlichen Zersetzlichkeit nicht weiter untersucht wurden. Quecksilbermethylsulfid löst sich in Alkohol und wurde hieraus zur Analyse umkristallisiert. Hierbei, beim trocknen Erwärmen und schon beim Stehen an der Luft zersetzt es sich bald, indem es Quecksilberdimethyl abgibt und Quecksilbersulfid zurückbleibt. Schmelzpunkt 140 °.

0,1607 g Subst.: 0,0831 g, $BaSO_4$
gef. 7,1 % S
ber. für $(HgCH_3)_2S$ (M. G. 463,31) 6,9 % S

Die Gesamtausbeute an Quecksilbermethylchlorid einschließlich des in Lösung gebliebenen als Jodid gefällten Anteils betrug bis zu 30 % des angewendeten Sublimats.

Auf die Gewinnung des gleichzeitig entstehenden Quecksilberdimethyls mußte im allgemeinen wegen seiner überaus giftigen Eigenschaften verzichtet werden. Alle Arbeiten mit Quecksilbersalzen wurden im Freien vorgenommen. Besonders viel Quecksilberdimethyl wurde erhalten beim Arbeiten mit 25 g Quecksilberchlorid und 25 g Carbid in schwachsaurer Flüssigkeit bei 60 °. Nach dem Ausäthern bleiben neben wenig Quecksilbermethylchlorid 15 g Quecksilberdimethyl zurück. Es besitzt den von Cahours angegebenen Siedepunkt von 92 °, entfärbt Jodlösung unter Bildung von Quecksilbermethyljodid und wird durch konzentrierte Salzsäure in Quecksilbermethylchlorid übergeführt.

Ebenso wie bei Anwendung von Sublimatlösung entstehen diese Produkte durch Erwärmen und Schütteln von metallischem Quecksilber oder Quecksilbercyanid und Aluminiumcarbid in salzsaurer Lösung.

**Wismuttrimethyl.**

In der gleichen Weise läßt sich das sonst schwer zugängliche Wismuttrimethyl synthetisieren.

50 g kristallisiertes Wismutchlorid werden in 150 g 20prozentiger Salzsäure gelöst und im Kohlensäurestrom unter Schütteln mit 60 g Aluminiumcarbid in Portionen von 5 g versetzt. Reaktionsdauer 3 Stunden. Es muß wiederum durch Eiskühlung allzu starke Erhitzung verhütet werden. Hierauf wird dreimal mit je 200 ccm Äther extrahiert und das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Kaliumkarbonat im Vakuum bei 10 ° abgedampft. Die Temperatur darf keinesfalls höher ansteigen, da das Wismuttrimethyl eine Verbindung mit Äther bildet, welche bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Sämtliche Operationen müssen im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome vorgenommen werden, da Wismuttrimethyl sich an der Luft sofort zersetzt. Die Ausbeute beträgt 20 g; zweifellos ist die Menge des entstandenen Produkts sehr viel größer, aber das Aufarbeiten ist schwierig und mit großen Verlusten verbunden.

Zur Analyse wurde nochmals unter gewöhnlichem Druck rektifiziert. Siedepunkt 110 °.

1,0315 g Subst.: 1,0510 g, $Bi_2S_3$ = 82,7 % Bi
ber. f. $Bi(CH_3)_3$ = 82,2 % Bi.

Die Analyse wurde wie die Quecksilberanalysen durchgeführt.

Alle Eigenschaften des Wismuttrimethyls stimmten mit den von Marquardt angegebenen überein.

Es entstehen neben dem Trimethyl noch Methylchloride des Wismuts, die beim Übertreiben mit Wasserdampf in dem Kondensat gelöst bleiben, während das Wismuttrimethyl als ein in Wasser schwer lösliches, spezifisch schweres Öl zu Boden sinkt und abgehoben werden kann. Beim Stehen an der Luft scheiden sich aus der zunächst klaren Lösung in kurzer Zeit große Mengen eines weißen Oxysalzes ab. Leitet man in die klare Lösung sogleich Schwefelwasserstoff ein, so fällt ein orangegelber Niederschlag, der nach einiger Zeit das bekannte Braun des Wismutsulfids annimmt. Es handelt sich offenbar nach den von Marquardt angegebenen Eigenschaften um ein Wismutmethylsulfid oder um ein Gemenge mehrerer. Leider sind diese sehr schnell zersetzlich, so daß die Analyse ungenaue Werte ergab.

**Arsentrimethyl.**

Der Isolierung der Reaktionsprodukte aus Arsentrichlorid und Aluminiumcarbid stellen sich wieder besondere Schwierigkeiten ent-

gegen. Sie besitzen einen entsetzlichen Geruch und ätzen Augen- und Nasenschleimhäute äußerst heftig, außerdem machen sich nach kurzer Zeit physiologisch nachteilige Folgen (heftige Kopfschmerzen) bemerkbar. Die Arbeiten mußten daher immer nach wenigen Tagen abgebrochen werden.

Arsentrioxyd wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung und Schütteln mit überschüssigem Aluminiumcarbid in kleinen Portionen versetzt. Es muß sehr vorsichtig und am Rückflußkühler gearbeitet werden, da die Reaktion nach anfänglich langsamer Einwirkung sehr heftig verläuft. Die entstehenden Produkte sind in Wasser sehr leicht löslich, so daß es nur wenige Male gelang, einige Tropfen eines schweren Öls vom Siedepunkt 130 ° mit Wasserdampf überzutreiben, die aber zu einer Analyse nicht genügten. Zur Analyse wurde ein schwer lösliches Doppelsalz gefällt durch Zusatz von Sublimatlösung zum Destillat. Das vorher stark riechende Destillat wurde sofort geruchlos; es ließ einen Körper fallen, der nach den von verschiedenen Proben ausgeführten Analysen ein Additionsprodukt aus Arsentrimethyl und Sublimat ist. Die Substanz ist etwas löslich in Alkohol und Schwefelammonium, zersetzt sich aber beim Erwärmen, so daß sie nicht umkristallisiert werden konnte. Schmelzpunkt 230 °.

| | | |
|---|---|---|
| Angew. Subst.: | 1) 0,1338 g | 2) 0,2681 g |
| erhalten HgS | 0,1000 g | 0,2027 g |
| = | 64,4 % Hg | 65,2 % Hg |
| ber. f. $As(CH_3)_3 \cdot 3HgCl_2$ (M. G. 934,6) | 64,4 % Hg. | |

Die Arsenbestimmung wurde ausgeführt durch Zersetzen mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr, Fällen des Quecksilbers als Oxyd, Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure, Zusatz von Ammoniak und Magnesiagemisch. Nach 24 stündigem Stehen wurde abfiltriert, in Salpetersäure gelöst, im Porzellantiegel eingedampft, geglüht und gewogen.

Die Chlorbestimmung wurde in stark salpetersaurer Lösung ausgeführt.

0,4532 g Subst.: 0,0731 g $CO_2$, 0,643 g $H_2O$
gef. 4,4 % C 1,6 % H
ber. 3,9 % C 0,97 % H
0,1981 g Subst.: 0,0343 g $Mg_2As_2O_7$ = 8,4 % As
ber. 8,0 % As
0,2671 g Subst.: 0,2490 g AgCl = 23,0 % Cl
ber. 22,8 % Cl.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Wasserdampfdestillat fielen wieder Methylsulfide, die etwas heller gefärbt waren als Arsentrisulfid. Über ihre Beständigkeit gilt das von den Methylsulfiden des Quecksilbers und Wismuts Gesagte. Beim trocknen Erhitzen spalteten sie unter Rotwerden bei 195° deutlich wahrnehmbar Methylsulfid ab.

**Antimontrimethyl.**

Genau wie die Wismut- und Arsensalze verhalten sich auch die Antimonchloride. Wurde unter den gleichen Bedingungen wie dort Antimontrioxyd in Salzsäure mit Aluminiumcarbid versetzt, so trat eine lebhafte, mehrere Stunden dauernde Reaktion ein. Dann wurde in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeäthert. Sobald das Reaktionsprodukt mit Luft in Berührung kam, erfolgte auch hier Zersetzung unter Bildung von weißen Oxysalzen. Offenbar ist das Endprodukt Antimontrimethyl. Da es ebenfalls eine Ätherverbindung bildete, gelang es nicht, das Lösungsmittel im Vakuum abzudampfen; auch wenn aus eisgekühltem Destillierkolben in eine mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Vorlage destilliert wurde, ging sämtliches Antimonsalz verloren.

**Zinnmethylchloride.**

Die Isolierung der Methylzinnchloride wird dadurch erschwert, daß verschiedene Stufen nebeneinander entstehen; sie alle leiten sich vom vierwertigen Zinn ab. Beim Eintragen von wenig Carbid in Zinnhalogensalzlösung bildet sich zunächst das intensiv riechende, die Schleimhäute heftig angreifende Tetramethyl und Zinntrimethylmonochlorid. Beide haben einen von allen anderen dargestellten Metallmethylsalzen leicht zu unterscheidenden Geruch und können direkt als Reagenz auf Zinnsalze benutzt werden. Noch 0,1 mg Stanno- oder Stannichlorid in 2 ccm verdünnter Salzsäure geben beim Aufkochen mit einer Messerspitze Aluminiumcarbid ganz deutlich diesen charakteristischen Geruch. Bei geringen Mengen darf nur wenig Säure angewendet werden, sonst erhält man Zinndimethyldichlorid. Zinnmonomethyltrichlorid wurde in keinem Falle beobachtet. Daß die Methylierung tatsächlich diese Reihenfolge Tetramethyl-Trimethylchlorid-Dimethyldichlorid durchläuft, lassen zwei Tatsachen gewiß erscheinen:

Erstens wurde bei Analysen mehrerer mit Äther extrahierter Zinnsalze, zu deren Darstellung nur wenig Salzsäure verwendet wurde, ein für Zinndimethyldichlorid zu hoher Kohlenstoffgehalt gefunden,

welcher der Anwesenheit von Zinntrimethylmonochlorid zuzuschreiben ist (rein zu erhalten ist letzteres sowie das Tetramethyl auf diesem Wege jedoch nicht).

Zweitens besitzen nach einer Mitteilung Pfeiffers die höher methylierten Zinnsalze in viel stärkerem Maße physiologische Eigenschaften als die methylärmeren.

Meistens wurde überschüssiges Aluminiumcarbid auf Zinnchlorür einwirken gelassen und die Lösung stark salzsauer gehalten. Es bildet sich dann hauptsächlich Zinndimethyldichlorid. Wegen seiner großen Wasserlöslichkeit und weil es mit Ätherdämpfen flüchtig ist, ist die Ausbeute sehr schlecht; zur Analyse wurde daher Dimethylzinnoxyd und ein Pyridindoppelsalz dargestellt. Dimethylzinnoxyd bildet sich nach Cahours durch Zusatz von Ammoniak zu Dimethylzinndichlorid. Es wurde also das Reaktionsgemisch mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgehoben und mit wäßrigem Ammoniak behandelt. Das Oxyd fiel sofort als weißer, in Äther und Wasser unlöslicher Körper.

Die Zinnbestimmung wurde ausgeführt durch Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen als $SnO_2$.

0,2056 g Subst.: 0,0109 g $CO_2$, 0,0395 g $H_2O$
0,3418 g Subst.: 0,3118 g $SnO_2$
gef. 14,5 % C, 2,2 % H, 71,9 % Sn
ber. f. $Sn(CH_3)_2O$ 14,5 % C, 3,6 % H, 72,1 % Sn.

Das Pyridindoppelsalz $Sn(CH_3)_2Cl_2 \cdot 2C_5H_5N$ ist von Werner und Pfeiffer [1]) näher beschrieben und wurde auf Zusatz von Pyridin zur ätherischen Lösung des Zinnsalzes erhalten. Nach dem Abfiltrieren wurde das überschüssige Pyridin mit Ligroin herausgewaschen und das Produkt, das bereits im Vakuum bei Zimmertemperatur Pyridin abgibt, möglichst bald analysiert.

0,1870 g Subst.: 0,0730 g $SnO_2$ = 30,8 % Sn
ber. f. $SnCl_2 \cdot C_{12}H_{16}N_2$ (M. G. 378,07) 31,5 % Sn.

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden 15 g Zinnchlorür mit 20 g Carbid in 60 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und 50 ccm Wasser methyliert und das Pyridindoppelsalz gefällt.

Erhalten 14 g = 46,81 % der Theorie.

Zur weiteren Identifizierung wurde der Ätherauszug mit festem Kaliumhydroxyd destilliert. Nach dem Verdampfen des Äthers ging

1) Zeitschr. f. anorg. Ch. 17, 82.

ein Destillat bei 78° über; dieses reduzierte alkoholische Silbernitratlösung, besaß stechend ätherartigen Geruch und gab beim Verbrennen mit Alkohol einen metallischen Beschlag auf Porzellan. Der Körper hatte also alle Eigenschaften, welche Ladenburg [1]) als für Zinntetramethyl charakteristisch angibt.

**Einwirkung von Aluminiumcarbid auf Bleichlorid, Kupferchlorid und andere Metallverbindungen.**

Wirft man Aluminiumcarbid in eine salzsaure Lösung von Bleichlorid und erwärmt, so tritt nach einiger Zeit ein schwacher, deutlich an Himbeeren erinnernder Geruch auf. Es entsteht also offenbar Bleitetramethyl, aber in so geringen Mengen, daß es nicht zu isolieren war; filtriert man das Reaktionsgemisch, so enthält der Rückstand viel metallisches Blei.

Auf Kupferchloridlösung wirkt Aluminiumcarbid sowohl in salzsaurer als auch in neutraler oder ammoniakalischer Lösung. Im ersten Falle macht sich sogleich nach dem Eintragen ein intensiver, an die Zinnmethylverbindungen erinnernder Geruch bemerkbar; gleichzeitig scheidet sich ein roter Niederschlag aus und die Lösung entfärbt sich schließlich vollständig. Der Niederschlag besteht aus reduziertem Kupfer, er konnte nicht von dem überschüssigen Aluminiumcarbid, der Kohle und den Verunreinigungen getrennt werden. In ammoniakalischer Lösung geht die Reaktion nur langsam. Es fällt ein tief dunkelroter, von dem Aluminiumcarbid schwer zu unterscheidender Niederschlag und die Kupferchloridlösung wird nach zwei- bis dreitägigem Erwärmen auf 40 bis 50° farblos und bleibt es, wenn schnell von dem Gemenge des entstandenen Niederschlages abfiltriert wird. Dann ist kein Kupfer im Filtrat mehr nachzuweisen; wahrscheinlich ist in diesem Fall das Kupfersalz in der Hauptsache zu Kupferoxydul reduziert worden. Die starkriechenden gasförmigen Produkte, die vielleicht kupferhaltige Kohlenwasserstoffe enthielten, wurden durch Bromwasser geleitet, Kupfer konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Ähnlich verhalten sich Lösungen von Eisenchlorid und Nickelchlorid; Molybdänsäure wurde zu „Molybdänblau“ reduziert.

**Aluminiumcarbid und Benzoylchlorid.**

50 g Benzoylchlorid werden mit 250 ccm verdünnter Salzsäure übergossen und allmählich 30 g Aluminiumcarbid hinzugesetzt. Es

1) Ann. Suppl. 8, 77.

muß für gute Rührung durch eine Turbine gesorgt oder noch besser mit der Hand geschüttelt werden. Die Temperatur darf bis in die Nähe des Siedepunktes des Wassers ansteigen, dann wird nötigenfalls mit Eis gekühlt. Nach einer Stunde ist der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden. Es wird nun zweimal mit je 200 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther mit wäßriger Kalilauge behandelt, um die gebildete Benzoesäure herauszulösen, abgehoben und freiwillig verdunsten gelassen. Dann wird noch dreimal die zurückgebliebene Substanz mit verdünnter Kalilauge über den Schmelzpunkt erwärmt und hierauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus sehr wenig Benzol werden 5 g Benzoesäureanhydrid erhalten. Schmelzpunkt 42 °. Die Mischprobe mit käuflichem Benzoesäureanhydrid gibt keine Schmelzpunktsveränderung.

0,2134 g Subst.: 0,5808 g $CO_2$, 0,0842 g $H_2O$
gef. 74,2 % C, 4,4 % H
ber. f. $(C_7H_5O)_2O$ 74,3 % C, 4,5 % H

Mit einigen Tropfen Anilin versetzt bildet sich sofort unter Erwärmung Benzanilid. Schmelzpunkt 160 °.

## Darstellung neuer Salze aus Quecksilberalkyl(aryl)Halogeniden. Verhalten der Quecksilberalkylhydroxyde gegen ungesättigte Verbindungen, namentlich Acetylen.

Da nach voriger Methode Quecksilbermethylchlorid leicht in größeren Mengen zu erhalten war, wurden Untersuchungen angestellt, inwieweit diesem Körper Salzcharakter zukommt. Vergleichsweise wurden auch homologe Alkyl- und Aryl-Derivate herangezogen.

Es zeigte sich, daß die Gruppe $(CH_3)Hg$- einen stark alkalischen Charakter besitzt. Quecksilbermethylhydroxyd ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Die Halogensalze sind der doppelten Umsetzung mit Silbernitrat und Cyankalium zugänglich.

Die Hydroxyde bilden mit Säuren leicht Salze. Durch Einleiten von schwefliger Säure wurde ein bisher unbekanntes Sulfit dargestellt; ein entsprechendes Derivat wurde erhalten durch Kochen von Quecksilbersulfit mit Quecksilberdiphenyl.

Das Chloratom des Phenylquecksilberchlorids ließ sich weder durch die Amidgruppe noch durch metallisches Quecksilber ersetzen.

Die Anlagerung von Quecksilber an die doppelte Kohlenstoffbindung ungesättigter Verbindungen ist am eingehendsten von K. A. Hofmann und Sand [1]) am Beispiel des Äthylens studiert worden. Sie fanden, daß sich intermediär Additionsprodukte bilden, welche einerseits durch Hydrolyse Äthanolsalze, anderseits durch weitere Reaktion mit diesen doppelt endständig merkurierte Äthersalze liefern, wenn man Quecksilbersalze in wäßriger Lösung mit Olefinen in Reaktion bringt. Bei Anwendung von Quecksilbermethylchlorid wurde unter Einhaltung der von obigen Verfassern angegebenen Arbeitsweise kein neuer Körper erhalten. In einer von Schrauth, Schöller, Struensee veröffentlichten Arbeit [2] wird Quecksilberacetat mit Zimtsäure und ihrem Methylester in Reaktion gebracht und bildet quecksilberhaltige Derivate der Phenylhydracrylsäure. Bei Anwendung des methylierten Quecksilbersalzes wurde unter den vorgeschriebenen Bedingungen keine Einwirkung konstatiert.

Die Einwirkung von Acetylen auf Alkyl- und Aryl-Quecksilberhydroxyde ist aus Gründen der Übersichtlichkeit am Ende dieses Teils der Arbeit abgehandelt.

**Quecksilbermethylcyanid.**

Das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Quecksilbermethylcyanid wurde durch Umsetzung von Quecksilbermethylchlorid mit Cyankalium erhalten. 2 g Quecksilbermethylchlorid wurden in Benzol gelöst und mit 1 g Cyankalium (2 Mol.) in wenig Wasser auf 60 bis 70 ° zwei Stunden erwärmt und durch häufiges kräftiges Schütteln dafür gesorgt, daß die konzentrierte Cyankaliumlösung möglichst in Benzol suspendiert blieb. Dann wurde mit der gleichen Menge Benzol verdünnt, abgehoben und freiwillig verdunsten gelassen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol blieb ein schwach gelbliches, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches, schwach riechendes Salz zurück, das in Platten und Würfeln kristallisierte. Ausbeute 1,6 g. Es schmolz bei 91 ° und zersetzte sich wenige Grade höher nach der Gleichung: $2\,HgCH_3CN = Hg(CH_3)_2 + Hg(CN)_2$.

0,1447 g Subst.: 0,1395 g HgS = 83,1 % Hg
ber. für $HgC_2H_3N$ (M. G. 241,6) 83,0 % Hg.

Weitere Analysen des Cyanids finden sich unten.

1) Ber. 31 (1898), 1343.
2) Ber. 43 (1909), 695.

**Quecksilbermethyl-(phenyl)-sulfit.**

Durch schweflige Säure wird Quecksilbermethylhydroxyd nicht reduziert, sondern es bildet sich ein beständiges Sulfit, ein weißes Salz, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Es wurde in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Wasser umkristallisiert.

0,2498 g Subst.: 0,2276 g HgS
gef. 78,5 % Hg
ber. f. $Hg_2(CH_3)_2SO_3$ (M. G. 511,32) 78,4 % Hg.

Dieselben Verbindungen sind zu erhalten, durch Einwirkung von Quecksilberdialkyl (aryl) auf Quecksilbersulfit. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wurde in Alkohol eingetragen und durch schweflige Säure in das Sulfit übergeführt. Es wurde dann Quecksilberdiphenyl zugegeben, eine halbe Stunde gekocht und 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren der nochmals erhitzten Lösung und Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt unter Zersetzung bei 250 °. Es ist gut löslich in Alkohol und im Gegensatz zu dem Methylsalz schwer löslich in Wasser.

0,2016 g Subst.: 0,1473 g HgS = 63,0 % Hg
ber. f. $Hg_2(C_6H_5)_2SO_3$ (M. G. 635,3) 63,1 % Hg.

**Acetylenderivate.**

Die Einwirkung von Acetylen auf alkylsubstituierte Metallsalze ist bisher von Jotsitch[1]) und von Oddo[2]) studiert worden. Ersterer erhielt in ätherischer Lösung bei Anwendung von Äthylmagnesiumbromid die Verbindung $BrMgC \equiv CMgBr$. Bei höheren Homologen und bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid traten Körper der Konstitution: $RC \equiv CMgBr$ auf, die sich gegen Wasser wie Grignardsche Verbindungen verhielten. Entsprechende Verbindungen habe ich bei Anwendung von Quecksilberalkyl(aryl)chlorid nicht erhalten, wohl aber fällte das sauere Acetylen aus den Lösungen der entsprechenden Hydroxyde Salze von der Konstitution $R \cdot Hg \cdot C \equiv C \cdot Hg \cdot R$. Dargestellt habe ich Dimethyldimercuriacetylid, sowie die Derivate des Äthyl-, Phenyl-, Benzyl-, Naphtyl-Quecksilberhydroxyds. Es sind in reinem Zustand farblose Blättchen, welche die für organische Quecksilbersalze charakteristische,

1) Bull. Soc. chim. Paris (3) **28**, 922; **30**, 208.
2) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **13**, II, 187, vgl. Chem. Zentralbl. 1904, II, 943.

fettglänzende Oberfläche besitzen. Säuren machen aus diesen Verbindungen das Acetylen, das nach Billitzer[1]) $^1/_{4000}$ der Acidität der Kohlensäure besitzt, unter Rückbildung der Alkyl(aryl)quecksilbersalze frei. Auch ganz schwache Säuren wie Essigsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff zersetzen die Produkte sogleich, selbst in sehr verdünnter Lösung. Ebenso wirkt Jod. Dabei wird Acetylen oder substituiertes Acetylen entwickelt; Kohleabscheidung wurde in keinem Falle beobachtet.

10 g Benzol enthielten bei 25° 0,0419 g des Methyl-, 0,0464 g des Äthyl-, 0,0207 g des Phenyl-, 0,0648 g des Naphtylderivates gelöst.

Auf Stoß und Schlag reagieren diese Körper nicht; beim trocknen Erhitzen verbrennen sie lebhaft mit der rußenden Acetylenflamme. die aliphatischen heftiger als die aromatischen. Ähnliche Erscheinungen treten auf beim Übergießen mit rauchender Salpetersäure: die aliphatischen Derivate zersetzen sich unter Feuererscheinung, bei den aromatischen tritt Rotfärbung der Substanz ein, dann Kohleabscheidung. Zinnchlorür in alkalischer Lösung reduziert zu metallischem Quecksilber. Die Bestandteile des Wassers, Quecksilber und Quecksilbersalze sind nicht anzulagern. Ebenso verliefen die Versuche, die Körper zu hydrogenieren, erfolglos.

Sie sind sämtlich schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in siedendem Alkohol, Aceton, Anilin, Pyridin, Benzol, sehr löslich in Chloroform und Ligroin. Sie fallen besonders schön aus Anilin oder Pyridin in Rhomboedern, welche das polarisierte Licht auslöschen. Die Präparate sind gut haltbar.

## Experimentelles.

### Dimethyldimercuriacetylid.

4 g Quecksilbermethylchlorid wurden mit 100 ccm Wasser übergossen und mit Ammoniak das Hydroxyd hergestellt. Dann erfolgte Einleiten von Acetylen während 3 Stunden. Das Gas, aus Calciumcarbid entwickelt, wurde zweimal durch Bichromat-Schwefelsäure geleitet, um phosphorhaltige und schwefelhaltige Verunreinigungen zu oxydieren. Sobald die Lösung mit Acetylen gesättigt war, begann das Quecksilberacetylid auszufallen. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt, getrocknet und aus Pyridin um-

1) Z. f. physik. Chem. 40, 535.

kristallisiert. Sein Geruch ist schwach zwiebelartig, ähnlich dem des Quecksilbermethylchlorids. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwarzwerden von 185° ab, sintert bei etwa 270° zusammen und verbrennt bei weiterem Erhitzen lebhaft.

Zur Verbrennung wurde mit viel Kupferoxyd gemischt.

0,4886 g Subst.: 0,1854 g $CO_2$, 0,0523 g $H_2O$
0,1630 g Subst.: 0,1668 g HgS
gef. 10,3 % C, 1,2 % H, 88,2 % Hg
ber. f. $(CH_3)_2Hg_2C_2$ 10,5 % C, 1,3 % H, 88,1 % Hg
(M. G. 455,2).

**Diäthyldimercuriacetylid.**

Die Darstellung ist dieselbe wie die des Methylderivats. Es schmilzt unter Schwarzwerden und Gasentwicklung bei 206° und verbrennt bei höherer Temperatur.

0,3772 g Subst.: 0,2036 g $CO_2$, 0,0606 g $H_2O$
0,1775 g Subst.: 0,1699 g HgS
gef. 14,7 % C, 1,8 % H, 82,5 % Hg
ber. f. $(C_2H_5)_2Hg_2C_2$ 14,9 % C, 2,1 % H, 83,0 % Hg
(M. G. 483,3).

**Diphenyldimercuriacetylid.**

Phenylquecksilberbromid, das aus Quecksilberbromid und Phenylmagnesiumbromid dargestellt war, wurde mit der berechneten Menge Silbernitrat zu dem in Wasser leicht löslichen Nitrat umgesetzt. Nach Zugabe von Ammoniak fiel beim Einleiten von Acetylen das Phenylquecksilberacetylid. Es wurde aus Ligroin umkristallisiert. Beim trocknen Erhitzen wird es bei 150° feucht, zersetzt sich bei 220° und schmilzt zu einer schwarzen Masse. Der Verbrennungspunkt liegt noch höher.

0,2679 g Subst.: 0,2855 g $CO_2$, 0,0403 g $H_2O$
gef. 29,1 % C, 1,7 % H
ber. f. $(C_6H_5)_2Hg_2C_2$ 29,0 % C, 1,7 % H
(M. G. 579,28).

**Dibenzyldimercuriacetylid.**

Aus Benzylquecksilberchlorid in wäßriger Pyridinlösung wurde durch Kochen mit Silbernitrat das Nitrat hergestellt. Bei Zugabe von Ammoniak fiel zwar ein Teil des Hydroxyds aus, es war jedoch

löslich genug, um der Einwirkung von Acetylen zugänglich zu sein. Bei der Darstellung dieses Salzes fand während des Prozesses unter Braunfärbung teilweise Zersetzung auch bei Lichtabschluß statt, so daß die Analysensubstanz durch Filtration und Verdampfen des Pyridins gewonnen werden mußte. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Toluol mit Tierkohle bildeten sich schön weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 118 °, die über 150 ° erhitzt verbrennen. Die Substanz ist schwer zu erhalten, da sie beim Abdampfen des Lösungsmittels leicht verschmiert.

0,1700 g Subst.: 0,1947 g $CO_2$, 0,0355 g $H_2O$
0,1975 g Subst.: 0,1500 g HgS
gef. 31,2 % C, 2,3 % H, 65,5 % Hg
ber. f. $(C_7H_7)_2Hg_2C_2$ 31,6 % C, 2,3 % H, 66,1 % Hg.
(M. G. 607,31.)

**Dinaphtyldimercuriacetylid.**

Das Naphtylderivat wurde erhalten aus Quecksilbernaphtylbromid genau wie das Benzylderivat. An den Stellen, wo das Acetylen eingeleitet wird und besonders konzentriert einwirkt, tritt schwache Gelbfärbung ein, die auch bei Anwendung von Tierkohle beim Umkristallisieren aus Toluol nicht ganz zu entfernen ist. Nach dem freiwilligen Verdampfen des Toluols wird nochmals aus Pyridin umkristallisiert. Das Produkt zersetzt sich beim Erwärmen von 238 ° ab und schmilzt bei 243 °.

0,1392 g Subst.: 0,0952 g HgS
gef. 59,0 % Hg
ber. f. $(C_{10}H_7)_2Hg_2C_2$ 59,1 % Hg
(M. G. 679,31).

**Einwirkung von Säuren.**

Durch Salzsäure werden die Alkylmercuriacetylide zersetzt unter Rückbildung der Quecksilberalkylchloride. So wird Dimethyldimercuriacetylid durch Zusatz von Salzsäure in Quecksilbermethylchlorid und Acetylen gespalten. Durch Zusatz von Jodkalium wurde Quecksilbermethyljodid vom Schmelzpunkt 143 ° gefällt. Essigsäure bildet Quecksilbermethylacetat vom Schmelzpunkt 142 °—143 °.

**Einwirkung von Schwefelwasserstoff.**

Wird in die wäßrige ammoniakalische Suspension von Dimethyldimercuriacetylid Schwefelwasserstoff eingeleitet, so tritt teilweise

Lösung ein. Nach dem Ausschütteln mit Benzol und Verdampfen des letzteren bleibt ein weißes, fast geruchloses Salz, welches am Schmelzpunkt 141 ° und durch Analyse als Quecksilbermethylsulfid erkannt wurde. Die weit größere Beständigkeit des so hergestellten Präparates vor der des früher erhaltenen verdankte es wohl seiner größeren Reinheit.

0,1409 g Subst.: 0,1412 g HgS = 86,4 % Hg
ber. f. $(HgCH_3)_2S$ 86,6 % Hg
(M. G. 463,32).

**Jod**

wirkt auf Dimethyldimercuriacetylid nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2Hg_2C_2 + 4J = 2HgCH_3J + C_2J_2.$$

Das Acetylenderivat wurde in Äther suspendiert und Jod in Äther zugegeben. Sogleich fand Entfärbung der Jodlösung statt, es trat Lösung ein und der charakteristische Geruch des Dijodacetylens wurde deutlich bemerkbar. In dreifach fraktionierter Kristallisation fielen immer nur die schwach gelblichen Blättchen des Quecksilbermethyljodids. Schmelzpunkt 143 °. Ein Jodadditionsprodukt konnte auch bei Anwendung sehr geringer Mengen Jod nicht erhalten werden. Das als Öl beschriebene Dijodacetylen war offenbar immer mit den Ätherdämpfen flüchtig.

**Einwirkung von Cyankalium.**

Selbst die schwach elektronegative Cyangruppe bewirkte Spaltung des Moleküls. Es bildete sich das oben beschriebene Quecksilbermethylcyanid. Die Darstellung erfolgte in gleicher Weise wie aus dem Quecksilbermethylchlorid durch Erwärmen des Acetylenderivats in Benzol und Durchschütteln mit konzentrierter Cyankaliumlösung.

0,4446 g Subst.: 0,1692 g $CO_2$, 0,0458 g $H_2O$
0,5080 g Subst. gaben 23,6 ccm N bei 19,15 ° und 740 mm
gef. 10,4 % C, 1,2 % H, 5,2 % N, 82,8 % Hg
ber. f. $CH_3HgCN$ 9,9 % C, 1,2 % H, 5,8 % N, 83,0 % Hg.

**Wasseranlagerung.**

Es lag der Gedanke nahe, an die dreifache Bindung die Bestandteile des Wassers anzulagern. Zu diesem Zweck wurde in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Kaliumkarbonat gekocht. Ebensowenig

wie auf diese Weise ließ sich durch Kochen mit Sublimat in 50 prozentigem Alkohol bei Gegenwart von Silberoxyd, die von Kutscheroff [1]) studierte Anlagerung von Wasser erreichen.

### Anlagerung von Quecksilbersalzen und Quecksilber.

Aus dem soeben beschriebenen Versuch geht schon hervor, daß Quecksilbersalz an die dreifache Bindung nicht angelagert werden konnte. Ein ebenfalls negatives Ergebnis hatte ein Versuch, metallisches Quecksilber anzulagern. Dimethyldimercuriacetylid wurde mit Benzol und Quecksilber im zugeschmolzenen Rohr zwei Tage lang geschüttelt, ohne daß eine Veränderung eintrat.

### Hydrogenisation.

Ebenso verliefen die Versuche, Wasserstoff an das Acetylid anzulagern, erfolglos. Es wurde mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser geschüttelt, aber selbst geringe Mengen Natrium genügten, um das ganze Quecksilber aus der Verbindung zu verdrängen. Dieselbe Erfahrung wurde mit aktiviertem Aluminium gemacht. Auch elementarer Wasserstoff und Palladiummoor als Katalysator versagten. Palladiummoor wurde nach der Vorschrift von Wieland [2]) durch Fällen aus alkalischer Palladiumchlorürlösung durch Ameisensäure hergestellt und zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung auf 1 g des zu reduzierenden Körpers 0,1 g Moor hinzugesetzt. Schutzkolloid wurde nicht angewandt. Der aus Zink und verdünnter Schwefelsäure dargestellte, mit Kalilauge und Permanganatlösung gewaschene Wasserstoff wurde unter Druck des Kippschen Apparates eingedrückt und die Temperatur auf 50° gehalten. Eine Veränderung der Substanz wurde auch nach mehreren Wochen nicht beobachtet. Um Vergiftung des Katalysators zu vermeiden, wurde besonders sorgfältig aus Alkohol umkristallisiertes Material angewandt.

## Hydroaromatische Zinnverbindungen.

### Theoretisches.

Zinntetraphenyl und Zinndiphenyldichlorid sind von Pfeiffer [3]) durch Einwirkung von wasserfreiem Zinntetrachlorid auf Phenylmagnesiumchlorid in Äther erhalten worden. Grüttner [4]) wandte

1) Ber. 17 (1884), 15.
2) Ber. 45 (1912), 489.
3) Ber. 37 (1904), 319 und Ann. 376, 337.
4) Ber. 46 (1913), 1651.

diese Methode auf Quecksilbersalze und Cyclohexylmagnesiumbromid an, er erhielt Quecksilberdicyclohexyl und Quecksilbercyclohexylbromid, je nach der Menge des angewandten Quecksilberbromids. In Anlehnung an diese beiden Arbeiten untersuchte ich die Reaktionsprodukte aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Zinntetrachlorid, um die Eigenschaften der hydrierten Zinnverbindungen mit den Phenylderivaten zu vergleichen. Ich erhielt Zinntetracyclohexyl, ein weißes, gut kristallisierendes Salz, das im Gegensatz zu dem entsprechenden hydroaromatischen Quecksilbersalz beständig ist.

Durch Erhitzen des Zinntetracyclohexyls mit der für das Dichlorid berechneten Menge Zinntetrachlorid wurde nur das Monohalogenderivat erhalten. Elementares Brom in Schwefelkohlenstoff wurde sogleich entfärbt. Das Monobromid war so nicht zu erhalten. Wurde die für die Gleichung

$$Sn(C_6H_{11})_4 + Br_2 = Sn(C_6H_{11})_3Br + C_6H_{11} \cdot Br$$

nötige Menge Brom zugegeben, so wurde nur die Hälfte der Substanz angegriffen, d. h. das Dibromid gebildet. Im ganzen wurden 4 Atome Brom unter Erwärmung aufgenommen. Durch Erhitzen des Zinntetracyclohexyls mit einem Überschuß von Jod in Benzol erhielt ich das Dijodid, das jedoch schon beim Erwärmen in Benzol Jod abgab.

Die Eigenschaften des Zinntetraphenyls sind von Polis[1]) zum ersten Male näher beschrieben. Die hydrierte Zinnverbindung und seine Halogenderivate unterscheiden sich von den aromatischen hauptsächlich dadurch, daß sie sich spielend in Benzol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen, während jene darin nur in der Wärme löslich sind. Während in der hydroaromatischen Reihe das Monochlorid und ein unbeständiges Dijodid gebildet wird, ist vom phenylierten Zinn ein Dichlorid bekannt, aber kein Jodid, da Jod auf Zinntetraphenyl überhaupt nicht einwirkt. Die Schmelzpunkte der hydroaromatischen Verbindungen liegen wesentlich höher als die der Phenylverbindungen.

Ähnliche Unterschiede fand Grüttner zwischen den entsprechenden Quecksilbersalzen und in neuester Zeit zwischen den Bleisalzen der beiden Reihen; Bleitetracyclohexyl war spielend löslich in Äther, Bleitetraphenyl unlöslich.[2])

Die hydroaromatischen Zinnhalogenide sind wenig beständig; die Analysen ergaben daher immer nur Annäherungswerte.

1) Ber. 22 (1889), 2915.
2) Ber. 47 (1914), 3257.

## Experimentelles.

### Tetracyclohexylzinn.

Zu 28 g Cyclohexylmagnesiumbromid in 150 ccm absolutem Äther wurden 5 g Zinntetrachlorid tropfenweise zugegeben. Die unter heftigem Zischen verlaufende Reaktion wurde durch Kühlen gemäßigt, nach ihrem Verlauf noch eine Stunde erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser und Schwefelsäure zersetzt, der Äther durch einen Luftstrom zuletzt bei 60° völlig vertrieben, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet, mit Benzol in der Wärme behandelt, die Lösung filtriert und an der Luft verdunstet. Es kristallisierten 4 g (ber. 8,7 g) weiße, mikroskopische Körnchen, vom Schmelzpunkt 248° unkorr. Doppelbrechung war nicht vorhanden. Die Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Der Geruch erinnert an Terpene.

0,1887 g Subst.: 0,4400 g $CO_2$, 0,1620 g $H_2O$
0,3408 g Subst.: 0,1151 g $SnO_2$
gef. 63,6% C, 9,6% H, 26,6% Sn
ber. f. $Sn(C_6H_{11})_4$ 63,8% C, 9,8% H, 26,4% Sn
(M. G. 451,35).

### Tricyclohexylzinnmonochlorid.

1,5 g Tetracyclohexylzinn wurden mit 0,87 g Zinntetrachlorid in 30 ccm Benzol erwärmt. Nach 2 Stunden war die Lösung durch Verschmieren eines Teils des Reaktionsproduktes rot gefärbt. Außerdem hatte sich ein Niederschlag gebildet, der abfiltriert und zweimal aus Benzol umkristallisiert wurde. Die Substanz bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 264° unkorr.

0,1871 g Subst.: 0,3685 g $CO_2$, 0,1405 g $H_2O$
gef. 53,7% C, 8,4% H
ber. f. $SnCl(C_6H_{11})_3$ 53,5% C, 8,2% H
(M. G. 403,72).

### Dicyclohexylzinndibromid.

Zu 3 g Zinntetracyclohexyl wurden 1,34 g Brom (das ist die theoretisch berechnete Menge für die Umsetzung

$$(C_6H_{11})_4Sn + 2Br_2 = 2(C_6H_{11}Br) + (C_6H_{11})_2SnBr_2)$$

in 50 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Das Brom wurde sofort unter Erwärmen aufgenommen. Nach 48 stündigem Stehen wurde die gelbe Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, das zurückbleibende ölige Produkt in Alkohol gelöst und zur Entfernung des gebildeten Cyclohexanbromids im Vakuum, zuletzt bei 70 °, abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte nach 48 stündigem Stehen in zentimeterlangen derben Nadeln, die aus Äther umkristallisiert und mit Alkohol gewaschen, bei 58 ° (unkorr.) schmolzen.

0,2123 g Subst.: 0,2490 g $CO_2$, 0,1001 g $H_2O$
0,2080 g Subst.: 0,0699 g $SnO_2$
gef. 32,0 % C, 5,3 % H, 26,5 % Sn
ber. f. $SnBr_2(C_6H_{11})_2$ 32,4 % C, 5,0 % H, 26,7 % Sn
(M. G. 445,02).

**Dicyclohexylzinndijodid.**

Überschüssiges Jod in Benzol, mit Zinntetracyclohexyl im Einschmelzrohr auf 110 ° erhitzt, bildete das Dijodid. Dieses gab sehr leicht Jod ab und konnte noch nicht völlig rein erhalten werden. Es kristallisierte aus Benzol in roten, zu Warzen vereinigten Nadeln, die bei 145 ° unkorr. zu einer roten Flüssigkeit schmolzen und sich in Alkohol farblos, in Petroläther mit roter Farbe lösten.

0,4553 g Subst.: 0,1207 g $SnO_2$ = 20,9 % Sn
ber. f. $SnJ_2(C_6H_{11})_2$ (M. G. 539,02) 22,1 % Sn.

# Lebenslauf.

Ich wurde in Dessau am 18. April 1889 als Sohn des Fabrikbesitzers Fritz Ditmar und seiner Gemahlin Frieda, geb. Beyer, geboren. Nach Besuch einer dreistufigen Vorschule und des humanistischen Gymnasiums in Dessau legte ich daselbst Ostern 1909 das Abiturientenexamen ab.

Darauf bezog ich die Universität München und war dann vom zweiten bis zum fünften Semester an der Kgl. Technischen Hochschule in München immatrikuliert; am Ende des fünften Semesters bestand ich dort das Diplom-Vorexamen.

Nachdem ich mehrere Monate in einer Dessauer Maschinenfabrik als Volontär gearbeitet hatte, ging ich an die Kgl. Technische Hochschule zu Berlin, legte das Verbandsexamen ab und fertigte vorliegende Arbeit an. Auch an der Kgl. Universität in Berlin hörte ich Vorlesungen, besonders philosophische.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Übungen und Vorlesungen der Herren: Paul, v. Heigel †, Frhr. v. d. Pfordten, Ebert †, Muthmann †, Hofer, Lipp, Krell, Oebbeke, Giesenhagen, Weber, Heinke, Riehl, Liebermann †, Hofmann, Franz Fischer, O. N. Witt †, Ullmann, Traube, Hahn, Großmann, Meyer, Pschorr, Hinrichsen †. Ihnen allen meinen ergebensten Dank!